

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-265653

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl. H01J 1/30  
 C23C 14/18  
 C23C 14/34  
 C23C 20/06  
 C23C 24/08  
 H01J 9/02  
 H01J 31/12

(21)Application number : 10-089364

(71)Applicant : ULVAC CORP

(22)Date of filing : 18.03.1998

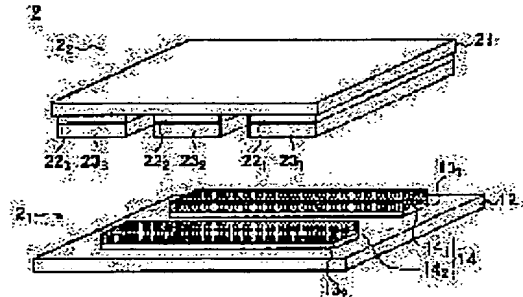
(72)Inventor : MURAKAMI HIROHIKO  
 YAMAKAWA HIROYUKI

## (54) ELECTRODE, AND DISPLAY DEVICE HAVING THE ELECTRODE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode capable of emitting electrons in a low electric field and easy to manufacture.

SOLUTION: A metal carbide is adhered to the surface of a heat resisting wiring film 13 and heated under vacuum to form a porous carbon film as an electrode 14. When the temperature causing either one of decomposition, melting or sublimation to the upper limit in the vacuum heating of the metal carbide, the metal carbide is decomposed in the vacuum atmosphere to provide the porous carbon film although it is not decomposed under atmospheric pressure. Since the porous carbon film contains carbon tubes or carbon whiskers and can emit electrons in a low electric field, an FED 2 drivable at low voltage can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]



という利点があり、近年、薄型表示装置のうちでも特に注目されている。

【0012】しかしながら、上記のようなFED102は、陰極部パネル102の構造が複雑であり、特に、円筒形状の電子放出部114を形成することが困難である。

【0013】また、表示装置としての動作中には、陽イオンの入射によって電子放出部114がスパッタリングされ、陰極部パネル114の電圧部分から放射されるため、頂点部分が削られてしまう電子が放出できなくなり、表示装置としての寿命が短い、あるいは電子放出の安定性に欠けるという問題点がある。更に、円筒形状の陰極部114では、電子を放出させるために高電界(100V/μm以上)を必要とするという欠点がある。

【0014】  
【発明が解決しようとする課題】本発明は上述従技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、低電界で電子を放出できる電極、また、製造が容易な電極を提供することにある。

【0015】  
【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、面陰極質と、前記面陰極質上に形成された多孔質炭素膜を有する電極であって、前記炭素膜は、前記面陰極質表面に付着された金属系炭化物が、大気圧下では分解、熔融、又は昇華のいずれかが生じる温度を上限として、真空雰囲気中で加熱されて形成されたことを特徴とする。

【0016】請求項2記載の発明は、請求項1記載の電極であって、前記高熱点金属は、セラミックス基板表面に薄膜状に形成され、所定形状にバターンニングされ、前記多孔質炭素膜は、前記高熱点金属表面に形成されたことを特徴とする。

【0017】請求項3記載の発明は、請求項2記載の電極であって、前記高熱点金属は、セラミックス基板表面に薄膜状に形成され、所定形状にバターンニングされ、前記多孔質炭素膜は、前記高熱点金属表面に形成されたことを特徴とする。

【0018】請求項4記載の発明は、所定形状にバターンニングされた複数の透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された発光体と、請求項3記載の電極とを有し、前記多孔質炭素膜と前記発光体とは対向配置され、前記炭素膜と前記透明導電膜とを接合して電圧を印加し、前記多孔質炭素膜から電子を放出させると、前記発光体の所望位置のものを発光せられるように構成されたことを特徴とする。

【0019】請求項5記載の発明は、請求項2記載の電極であって、前記高熱点金属は導線に形成されていることを特徴とする。

【0020】請求項6記載の発明は、多孔質炭素膜から成る電極を面陰極質表面に形成する電極製造方法であって、前記面陰極質上に金属系炭化物を付着させ、大気圧

下では前記金属系炭化物が分解、熔融又は昇華のいずれかが生じる温度を上限として、真空雰囲気中で加熱することを特徴とする。

【0021】請求項7記載の発明は、請求項6記載の電極製造方法を有する、前記金属系炭化物から成るターゲットをスパッタリングし、前記面陰極質表面に、前記金属系炭化物の薄膜を形成することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする。

【0022】請求項8記載の発明は、請求項6記載の電極製造方法であって、前記金属系炭化物の粉末を溶剤に分散させてペーストを作成し、前記面陰極質上に前記ペーストを塗布することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする。

【0023】本発明は上記のように構成されており、面陰極質上に多孔質炭素膜から成る電極が形成されている。その多孔質炭素膜は、面陰極質上に金属系炭化物(本発明では、金属炭化物の他、SiC等の半導体物質の炭化物を含むものとする)を付着させ、真空雰囲気中で加熱すること(真空加熱)で形成されている。

【0024】その加熱の際には、金属系炭化物は、大気圧下では金属系炭化物が分解、熔融、昇華のいずれが生じる温度を上限とされ、大気圧下では、分解、熔融、昇華のいずれも生じないため、炭素膜は形成されないが、本発明では真空雰囲気中で加熱するため、分解温度、熔融温度、又は昇華温度が低値になり、金属系炭化物を構成する炭素以外の物質が蒸発し、その結果、面陰極質表面に多孔質炭素膜が形成される。

【0025】本発明の発明者等は、形成された多孔質炭素膜を真空雰囲気中に置き、電圧を印加すると、非常に低い電界で電子が放出されることを確認した。その理由は、多孔質炭素膜中には、図3の符号50に示すようなカーボンナノチューブ(●や○は炭素原子を示す)や、カーボンフィスカーが多数に含まれているためと推測して、レーザー照射が多数に含まれていると考えられ、トランジスタ等が多数に含まれていると考えられる。そのような炭素膜は多孔質ではないため、電子を放出させるためには、高電界を必要とすると考えられる。

【0027】一般に、金属系炭化物は、高温に加熱された場合には、分解するものばかりではなく、昇華する場合も、あるいは、熔融するものもあり、その流動は区々であるが、本発明に用いることができる金属系炭化物は、大気圧下(一般には真空雰囲気)では分解、熔融、又は昇華のいずれも生じない温度まで昇華させた場合に、真空

雰囲気中で分解し、炭素と結合している物質が蒸発する性質を有することが重要である。

【0028】そのような金属系炭化物には、SiCの他、HfC、NbC、Ta<sub>2</sub>C、TaC、TiC、VC、W<sub>2</sub>C、WC、ZrC、MoC、Mo<sub>2</sub>C、Mo<sub>3</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C等がある。

【0029】上記金属系炭化物の、真空雰囲気、大気圧下での分解、熔融、又は昇華温度を下記に示す。

SiC:2280℃、HfC:3000~3890℃、NbC:3500℃、Ta<sub>2</sub>C:3400℃、TaC:3800℃、TiC:3200℃、VC:2500℃、W<sub>2</sub>C:2800℃、WC:2600℃、ZrC:3200℃、MoC:2800℃、Mo<sub>2</sub>C:2500℃、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>:2500℃、Fe<sub>3</sub>C:1230℃

【0030】また、炭素と結合している金属単体の、真空雰囲気、大気圧下での融点を下記に示す。炭化物よりも低温であることが分かる。

Si:1412℃、Hf:2222℃、Nb:2460℃、Ta:2980℃、Ti:1667℃、V:1915℃、W:3380℃、Zr:1857℃、Mo:1620℃、Al:660℃、Fe:1535℃

【0031】以上の金属炭化物を真空雰囲気中で分解させる場合には、500℃~1800℃の温度範囲がよく、製造工程上は低温で加熱することが望ましい。

【0032】また、金属系炭化物を炭素金属やセラミックス基板等の面陰極質表面に付着させておくために、面陰極質表面にスパッタリング法によって薄膜を形成したり、粉体状の金属系炭化物をそのまま、又はペースト状にして面陰極質に付着させ、又は散布してもよい。

【0033】なお、上記のような多孔質炭素膜を電極とし、発光体と組合わせると、高効率のFEDの陰極部パネルが構成できる。他方、導線表面に多孔質炭素膜を形成し、電極にすると、フィラメントに代わる冷陰極膜を構成できる。また、多孔質炭素膜から成る電極を直接セラミックス基板表面に形成すると、蓄電池等の電極として用いることができる。

【0034】  
【発明の実施の形態】本発明の実施形態を説明する。図1の符号2は、本発明の一例のフィールドエミッションディスプレイ(FED)であり、陰極部パネル2<sub>1</sub>と陽極部パネル2<sub>2</sub>とから構成されている。陰極部パネル2<sub>2</sub>は、ガラス基板21を有しており、該ガラス基板21上には、直線状にバターンニングされた複数の透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>が形成されており、また、各透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>表面には、三色(RGB)の発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>が形成されている。

【0035】陰極部パネル2<sub>1</sub>は、セラミックス基板(ア

ルミナ基板)12を有しており、その表面には、直線状にバターンニングされた複数のタンダステン配線13が形成されており、また、各タンダステン配線13表面には、多孔質炭素膜14から成る電子放出部14が形成されている。

【0036】陰極部パネル2<sub>1</sub>と、陽極部パネル2<sub>2</sub>は、電子放出部14と発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>とが対向して配置されており、電子放出部14と、発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>は、互いに直交するように、パネル2<sub>1</sub>、2<sub>2</sub>同士が位置合わせされている。

【0037】

【実施例】<実施例1>このように陰極部パネル2<sub>1</sub>の製造方法を説明すると、まず、セラミックス基板12表面にタンダステン導線を全面成膜した後、直線状にバターンニングし、複数のタンダステン配線13(図1で、は、2本のタンダステン配線13<sub>1</sub>、13<sub>2</sub>を示す。)を形成する。

【0038】次に、市販のSiC粉末(0.5μ)とニトロセルロースをアセトン中に分散・混合し、混合ペーストを作製した後、各タンダステン配線13表面に、スクリーン印刷法により散布する。

【0039】この状態では、タンダステン配線13上にSiCが付着しており、そのセラミックス基板12を真空電気炉内に投入し、その内部を1×10<sup>-4</sup>Pa程度の高真空状態で真空排気した後、セラミックス基板12を加熱する。

【0040】セラミックス基板12が1600℃まで昇温したところでその状態を1時間維持し(真空熱処理)、次に、真空電気炉内から取出し、SEM(走査型電子顕微鏡)、及びXPS(Electron Stimulated Desorption)又はEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)を用いてタンダステン配線13表面を観察・分析したところ、タンダステン配線13表面には、多孔質炭素膜が形成されていることが確認された。

【0041】ところで、SiCは、常圧・真空雰囲気下では2000℃以上に昇温させないと分解しないはずであるが、タンダステン基板表面に、SiCの炭化層内から成る多孔質炭素膜が形成されたのは、真空雰囲気内で熱処理することにより、分解温度よりも大幅に低値な1600℃程度の温度で熱分解し、その結果SiCが蒸発したからであると考えられる。

【0042】そのような多孔質炭素膜から成る電子放出部14(図1では、2個の電子放出部14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>を示す。)の電子放出特性を測定したところ、1V/μmという非常に低い電界をかけただけで電子が放出された。

【0043】従って、透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>と、タンダステン配線13<sub>1</sub>、13<sub>2</sub>とを接合して電圧を印加し、所望位置の発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>を発光させる際、低電界でFEDを表示装置として用いることができる。

【0044】

【実施例】＜実施例2＞図2に示すように、タングステン配線膜13に替え、タングステンワイヤー32に上記適合ペーストを塗布し、前記電子放出頭14を形成したときと同じ真空電気炉内に導入し、 $1 \times 10^{-4}$  Paの高真空状態で、1700℃、1時間の真空熱処理を行い、フィラメント3を得た。

【0045】SEM及びXPS又はEELSの観察・分析結果によると、タングステンワイヤー32周囲には多孔質炭素膜が形成されており、上記FEDノズルと同様、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ という非常に低い電圧で電子が放出されることが確認された。

【0046】

【実施例】＜実施例3＞次に、タングステン基板をSiCターゲットが配置されたスパッタリング装置中に導入し、そのタングステン基板表面に、スパッタ法によってSiCを薄膜を作製した。

【0047】次いで、タングステン基板をスパッタリング装置中から搬出し、真空電気炉内に導入し、実施例1と同様の条件で真空熱処理を行ったところ、タングステン基板表面に薄膜が形成された。SEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、形成された薄膜は、多孔質炭素膜であった。

【0048】この基板からの電子放出を測定したところ、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ と、実施例1と同様の低電圧で電子が放出された。

【0049】

【実施例】＜実施例4＞市販のSiC単結晶をタングステン基板上に薄く乗せ、上記実施例1と同様に真空熱処理を行ったところ、タングステン基板上に炭素が形成された。その炭素をSEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、多孔質炭素膜であることが確認された。また、電子放出を測定したところ、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった。

【0050】

【実施例】＜実施例5＞市販のTiC粉末(粒径 $0.5 \mu\text{m}$ )とニトロセルロースをアセトンに分散・混合し、ペーストを作製した後、タングステン基板状に塗布した。その基板を、電気真空炉中に導入し、 $1 \times 10^{-4}$  Pa程度の高真空状態で、1700℃に昇温させ、1時間の真空熱処理を行った。

【0051】真空熱処理後、電気真空炉から搬出し、SEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、多孔質炭素膜が形成されていることを確認した。

これは、TiCの熱分解と同時に、チタンが蒸発した結果と考えられる。

【0052】この基板からの電子放出を測定したところ、SiCから作成した多孔質炭素膜と同様、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ の低電圧を印加するだけで電子放出が確認された。

【0053】

【実施例】上記各実施例では、耐熱物質に、アルミナから成るセラミックス基板や、タングステン配線膜、又はタングステン導線を用いたが、アルミナに替え、ジルコニア等の、炭素膜よりも高温に耐えるセラミックス基板を広く用いることができる。また、配線膜や導線には、タングステンの他、タングタル、モリブデン、チタン等の高融点金属を用いることができる。

【0054】また、本発明に用いることができる金属系炭化物には、SiCの他、HfC、NbC、Ta<sub>2</sub>C、TaC、TiC、VC、W<sub>2</sub>C、WC、ZrC、MoC、Mo<sub>2</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C等がある。それらはスパッタリング法によって薄膜を形成し、耐熱物質表面に付着させてもよいし、粉体、又はペーストの状態で付着させてもよい。

【0055】なお、本発明の電極は、FEDの用いることができる他、フィラメントに代わる熱陰極線や、蓄電池等の多孔質電極に用いることができる。

【0056】

【発明の効果】低電圧で電子を放出できるので、低電圧駆動のFEDが得られる。また、電子が頂点ではなく、面から放出されるので電極寿命が長い。その電極の膜厚は簡単に厚くすることができ、膜減りがあっても寿命でも長寿命化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極及びFEDの一例

【図2】本発明の電極の他の例

【図3】カーボンナノチューブの構造を説明するための図

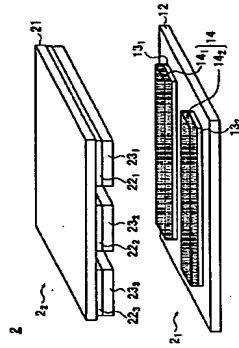
【図4】従来のFED

【図5】(a)～(f)：その製造工程を説明するための図

【符号の説明】

2……FED 12……セラミックス基板(耐熱性物質) 13……配線膜(耐熱性物質) 14……多孔質炭素膜から成る電極 22、22a、22b……導線 23、23a、23b……導線

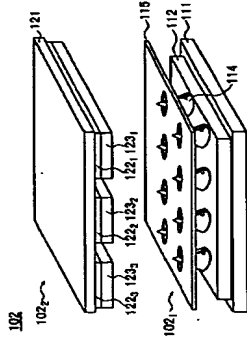
【図1】



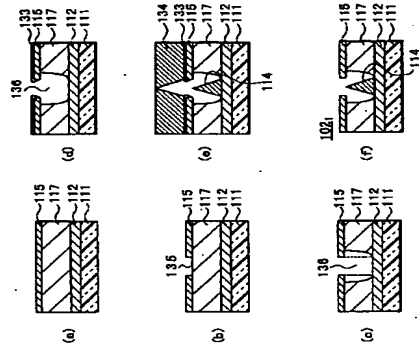
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
H 01 J 9/02  
31/12

識別記号

F I  
H 01 J 9/02 B  
31/12 C